

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

#5  
5-14.02  
Muller

jc997 U.S. PTO

10/058578



01/28/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月31日  
January 31, 2001

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-022732

[ST.10/C]:

[JP2001-022732]

出 願 人

Applicant(s):

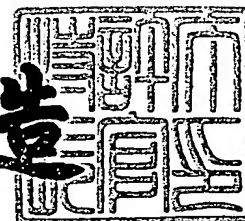
シャープ株式会社  
Sharp Kabushiki Kaisha

2002年 1月11日  
January 11, 2002

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造

Kozo Oikawa



出証番号 出証特2001-3114519

Shutsu-sho No. Shutsu-sho-toku 2001-3114519

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO  
10/058578  
01/28/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-022732

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-022732 ]

出 願 人

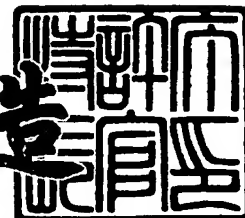
Applicant(s):

シャープ株式会社

2002年 1月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3114519

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J04056

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 山田 英司

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【電話番号】 06-6621-1221

【代理人】

【識別番号】 100102277

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐々木 晴康

【電話番号】 06-6621-1221

【連絡先】 電話 0 4 3 - 2 9 9 - 8 4 6 6 知的財産権本部 東京  
知的財産権部

【選任した代理人】

【識別番号】 100103296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 隆彌

【選任した代理人】

【識別番号】 100073667

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 雅晴

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012313

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9902286

【包括委任状番号】 9703283

【包括委任状番号】 9703284

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物系半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 GaN 系基板上に窒化物系半導体積層構造が形成されている窒化物系化合物半導体発光素子において、

GaN 基板と窒化物系半導体積層構造との界面近傍に O 元素が存在し、O 元素の濃度は  $2 \times 10^{16} \leq n \leq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  の範囲内であることを特徴とする窒化物系半導体発光素子。

【請求項 2】 前記窒化物系半導体発光素子において、GaN 系基板が Cl 元素を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体素子。

【請求項 3】 前記窒化物系半導体発光素子において、GaN 系基板が O 元素を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 4】 前記窒化物系半導体発光素子において、窒化物系半導体積層構造のうち、GaN 系基板と接する層は O 元素を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の窒化物系半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体発光素子（LED：発光ダイオード，LD：半導体レーザ等）の構造であり、特に、低電圧で駆動出来、発光効率が高く、長寿命の窒化物半導体の発光素子を歩留まり良く供給する。

【0002】

【従来の技術】

GaN、InN、AlN または、これらの混晶に代表される窒化物半導体材料は、バンドギャップが直接遷移型であり、なかでも InGaN の混晶は、赤色から紫外光で発光させることが可能なため短波長の材料として注目されてきた。すでに、同結晶を用いた紫外から緑色に至る波長の発光ダイオードは実用化され、また青紫レーザダイオードにおいても室温連続発振で 1 万時間を越える寿命が達

成されるなど、実用化へ向けて急速に進歩している。この急速な進歩の要因の一つに選択横方向成長 (Epitaxial Lateral Over Growth; 以下 ELOG とする) による低転位化技術がある。近年、同技術をサファイア基板に適用し、ハイドライド VPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy; 以下 HVPE とする) 法での GaN の成長における転位削減にも有効であることが見出された。同技術で成長した GaN 層中の貫通転位等は少なく、同層上に作製した LD 素子において長寿命化できることが報告されている。一方 HVPE 法を用いて作製された GaN を基板として用いることが提案されている。GaN 基板を使用することにより、有機金属化学気相成長法 (以下、MOCVD 法とする) 等で同基板上に作製される窒化物系半導体層の結晶欠陥が低減でき、窒化物系半導体発光素子の寿命の向上が期待される。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現在の GaN 系基板は、ELOG 技術等により転位欠陥が、ある程度低減されているが、他の III-V 族系半導体用基板、例えば GaAs 基板と比較して、未だ転位密度は極めて大きい。さらに、GaN 基板中、特に基板界面は、N の高い蒸気圧のため、N 抜けや Ga 抜けが生じるため、欠陥密度が極めて多い。このため、同基板上に上記製造方法で作製した窒化物系半導体発光素子は、未だ結晶欠陥を多く含んでおり、これらの欠陥が非発光再結合中心として働いたり、欠陥部分が電流のパスとして働き漏れ電流の原因となるため、駆動電圧が高く、歩留りが悪いという欠点があった。特に、LD 素子では、この欠陥により閾値電流密度が増加し素子寿命が短くなるため、欠陥密度の低減は重要である。また、ELOG 技術を用いた場合、転位密度の疎密な部分が出るため、ウェハ面内の発光出力のバラツキが大きいという欠点が生じた。同一ウェハ内から作製された発光出力が 2 mW の素子と 0.5 mW の素子の発光パターンを観察したところ、低出力の素子は、暗部と明部が混在した不均一発光であった。更に、低出力の素子は寿命が短く、90% の素子が通電後すぐに発光停止に至る。この問題により素子歩留りは約 45% と低かった。素子で低出力な部分は、GaN 基板の転位密度の密な部分上に作製されており、GaN 基板の欠陥が影響したた

めと考える。

【0004】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、特に、発光効率が高く、長寿命の窒化物半導体の発光素子を歩留まり良く製造し得る方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物系半導体発光素子は、GaN系基板上に窒化物系半導体積層構造が形成されている窒化物系化合物半導体発光素子において、GaN基板と窒化物系半導体積層構造との界面近傍にO元素が存在し、O元素の濃度は $2 \times 10^{16} \leq n \leq 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲内であることを特徴とする。

【0006】

本発明の窒化物系半導体発光素子は、前記窒化物系半導体発光素子において、GaN基板がCl元素を含有することを特徴とする。

【0007】

本発明の窒化物系半導体発光素子は、前記窒化物系半導体発光素子において、GaN基板がO元素を含有することを特徴とする。

【0008】

本発明の窒化物系半導体発光素子は、前記窒化物系半導体発光素子において、窒化物系半導体積層構造のうち、GaN基板と接する層はO元素を含有することを特徴とする。

【0009】

ここで、基板界面近傍へのドーピングについて図1を使用して説明する。

【0010】

図1は、GaN基板とMOCVD成長層の再成長界面に酸素をドーピングして作製した種々のGaN基板のSIMS（2次イオン質量分析）プロファイルである。本発明における酸素ドーピングの効果は、再成長界面に発生する歪を緩和しつつ、N抜けやGa抜け等により再成長時に再成長界面の結晶性の悪化（特に抵抗率の増大）を防止する効果がある。この場合、O元素をドーピングする領域の

厚さは界面一層でも良いが、再成長時にダメージを受ける結晶の範囲にO元素を添加することが望ましく、具体的には界面近傍の1nm以上でその効果が現われ、20nm厚まで添加した場合にもっとも大きな効果が得られた。なお、20nm以上の厚さにわたってO元素を添加しても良く、20nm厚添加した場合と同様な効果が観測された。

#### 【0011】

このように本発明においてO元素を15nm厚の範囲に添加した場合の再成長界面でのO元素の分布を測定したSIMSプロファイルを図1のA、Bに示す。実際のO元素の添加範囲より厚くOが観測されるが、これはSIMS測定上の厚さ分解能が20nm以下の厚さを正確に測定できないためである。

#### 【0012】

ところで、図1中Aのプロファイルは実際には、それぞれGaN基板上への素子作製時にGaN基板のすぐ上に形成されるGaNバッファ層へO元素をドーピングしたものであり、基板側にOを故意にドーピングしてはいない。したがって、これは基板作製後および素子作製中の基板加熱の熱履歴によりOが熱拡散したものと考え、分解能の問題から基板側に深く拡散しているように見えるだけと考える。同様に、図1中BプロファイルはGaN基板作製後大気放置した後に同基板上に素子構造を作製したものであり、基板および基板上に作製した素子構造層に、故意にOドーピングをしてはいない。しかしながら、基板側、素子側それぞれにOが検出されており、これは熱履歴によりOが熱拡散し、分解能の問題から深く拡散しているように見えるだけと考える。

#### 【0013】

図2に、本発明者が測定したHVPE法で作製したGaN基板にO元素のドーピング量を変化させた時の青色LED発光素子の発光出力の変化を示す。同図によれば、Oドーピング量 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で発光出力1.2、それ以上で、急激に出力は増大し、ドーピング量 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近で発光出力2.5で最大値を取った後、緩やかに出力は減少し、ドーピング量 $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ でも発光出力1.1と、酸素をドーピングすることにより発光出力が増加することが分かる。すなわち、GaN系基板界面近傍もしくは、基板中にO元素をドーピングすることでO



元素を故意にドーピングしない場合と比較して最低でも2倍以上の発光出力が得られる。しかしながら、Oドーピング量  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下では発光出力は0.65以下であり、ドーピング量  $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  以上でも0.6以下と逆に低下した。これらの現象は、下記する理由によるものである。

## 【0014】

GaN基板内部、特に基板界面近傍は、Nの高い蒸気圧により基板からNが抜けていき、N空孔が多数生成されるため、欠陥密度が極めて多く、故に、この基板上に直にMOCVD等で窒化物半導体層を再成長しても、その歪みを引き継ぎ、転位欠陥等が発生するのは前述した通りである。ここで、OをドーピングするとO元素は、N元素より熱的に安定なので空孔を埋めるようにNサイトに入り込む。しかもNとOとの原子半径は、ほぼ等しいため歪みを生じ難い。したがって、Oをドーピングすると欠陥密度が低減される。さらに、OはGaN結晶中でドナーとして作用するので、GaN結晶が低抵抗化される。しかしながら、 $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下のOドーピング量ではN空孔を埋めきれないため、欠陥低減の効果は得られず、発光出力は低い。また、GaN結晶の低抵抗化も期待出来ない。

## 【0015】

一方、Oを基板内もしくは、基板界面近傍に  $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  以上ドーピングした場合、N原子と置換されるだけでなく、逆に格子間に入り込むO原子が増加してGaN結晶を歪ませ、結果として転位欠陥を増加させるため、発光出力はO元素のドーピング量に比例して単調に増加せず、急激に減少する

他に特にHVPE法で作製したGaN基板ではCl元素がNサイト、もしくは格子間に入り込んでおり、さらにこのClとNとの原子半径差によりGaN単結晶に歪みが生じている。この基板上に直にMOCVD等で窒化物半導体層を成長すると、その歪みを引き継ぎ、転位欠陥等が発生する。ところで、O元素を基板内もしくは基板界面にドーピングした場合、Oは反応性が高いため、Clより優先的にGaN結晶内のNサイトに入り置換され、ドナーとして作用する。NとOとの原子半径はほぼ等しく、Clより少ないため、転位欠陥等はOをドーピングしない場合と比較して緩和される。しかし、この場合においてもOドーピング量が  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  以下ではN空孔を埋めきれないため欠陥低減の効果は得られず、

また  $2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  以上ドーピングしても逆に格子間に入り込むOが増加して結晶を歪ませ、その結果として転位欠陥を増加させるため発光出力は低下する。

#### 【0016】

以上の理由により、本発明を実施したGaN基板は転位欠陥等を低く抑えることができるので、結晶欠陥が非常に少ない当該発光素子を作製できる。その結果として、発光効率が高く、長寿命の窒化物半導体の発光素子を歩留まり良く得ることができる。また、結晶欠陥の低減によるパス電流の減少並びに基板全体の抵抗率を低減出来るため、発光素子の駆動電圧を下げることもできる。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

##### （実施の形態1）

図3は、本発明の第1の実施形態よりなる発光素子の構造を示す断面図であり、同図を使用して本実施の形態の素子構造を説明する。301は、Siドーパ型Ga<sub>0.99</sub>N基板であり、HVPE法を用いて作製する。酸素は、Ga<sub>0.99</sub>N基板作製後、大気中に一定時間放置し界面に酸素を吸着させることによりドーピングする。その後は、MOCVD法にて素子構造を作製する。302はSiドーパ型Ga<sub>0.99</sub>N層である。305が発光層であり、303のSiドーパInGa<sub>0.99</sub>N層と304のノンドープGa<sub>0.99</sub>N層からなるDQW（二重量子井戸）構造とした。306はAlGa<sub>0.99</sub>Nの発光層蒸発防止層、307はMgドーパ型Ga<sub>0.99</sub>N層とした。最後に、n型電極308とp型透光性電極309とp型電極310を蒸着法で作製する。

#### 【0018】

次に、本実施の形態の発光素子の製造方法について記述する。まずGa<sub>0.99</sub>N基板301の作製方法を図4に基づいて説明する。図4は本発明に係わるGa<sub>0.99</sub>N系基板の製造工程における基板温度プロセス図である。

#### 【0019】

Ga<sub>0.99</sub>N系基板の成長にはHVPE法を使用する。3族元素の輸送ガスとして反応炉内でGaメタルを850℃で加熱してHClガスと反応させたGaCl<sub>3</sub>を

使用し、5族元素の輸送ガスとして $\text{NH}_3$ を使用する。n型ドーパントの輸送ガスとして $\text{SiH}_4$ （シラン）もしくはTEOS（化学式： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）、p型ドーパントの輸送ガスとして $\text{Cp}_2\text{Mg}$ （ビスシクロペンタジエニルマグネシウム）または、エチル $\text{Cp}_2\text{Mg}$ ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウムを使用する。GaN系基板を成長させる母体基板にはサファイア基板を使用した。

#### 【0020】

まずプロセス401でサファイア基板を1175℃まで加熱し、プロセス402で水素雰囲気中で熱クリーニングした後、プロセス403で基板温度を550℃に下げ、プロセス404で基板温度を安定させた後、プロセス405で層厚50nmのGaNのバッファ層を成長させる。その後、プロセス406で基板温度を1125℃まで上げ、プロセス407で厚さ310 $\mu\text{m}$ のSiドープGaN層を成長速度60 $\mu\text{m}/\text{h}$ で成長させる。成長後、ウェハは研削装置にてサファイア基板側をラッピングしサファイア基板とGaNバッファ層を除去する。その後、細かいダイヤモンド研磨剤にてポリッシングを行い、厚さ300 $\mu\text{m}$ のSiドープGaN基板を得る。

#### 【0021】

上述手法で得たGaN基板は、大気中に放置暴露し界面に酸素を吸着させることによりOを再成長界面にドーピングする。図5は、GaN基板を使用して作製した発光素子のSIMSプロファイルである。図中1Aが本実施例で得たGaN基板界面に含まれていた酸素のプロファイルであり、 $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ のO元素がGaN基板界面に含まれていた。故意に酸素をドーピングしなかった場合、SIMSで酸素は検出されず、検出限界以下となる。なお、本実施例ではGaN基板中にCl元素は検出されなかった。これは、GaN基板の成長温度を高めに設定して成長したため、Clの蒸気圧が高くなった結果である。GaN基板の成長温度を低めに設定して成長した場合は、基板中にCl元素が検出されるが同様な効果が得られた。

#### 【0022】

次に、当該GaN基板を使用した発光素子の製造方法を説明する。

## 【 0 0 2 3 】

発光素子の成長にはMOCVD法（有機金属気相成長法）を使用する。まず、上述の手法を用いて得たSiドープのn型GaN基板301をNH<sub>3</sub>を含んだ水素雰囲気中でSiドープGaN層302の成長温度まで上昇させる。これにより昇温中のN抜けを防ぐことができる。また、上記雰囲気ガス中には、0.05ppb以上の酸素もしくは水分が含まれており、この酸素分圧により、基板界面に付着させた酸素が還元されずに成長界面に制御性よく取り込ませることができ、歪みの少ない成長界面を得ることができる。次に層厚0.5μmのSiドープn型GaN層302を成長させる。次に層厚2nmのSiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層303及び層厚20nmのノンドープGaNバリア層304で周期数2（発光層2、バリア層1）の多重量子井戸構造の発光層305を成長させた後、層厚25nmのMgドープp型Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>NのInGaN蒸発防止層306を順次成長させる。次に層厚0.5μmのMgドープp型GaN層307を成長させる。作製したウェーハは、Siドープn型GaN基板301の裏面にTi/Alのn型電極308、Mgドープp型GaN層307の表面にPdのp型透光性電極309及びPd/Auのp型電極310を蒸着する。その後ウェーハをチップに分割して樹脂モールドを行い、図3に示したLED素子とする。なお、p型透光性電極309、p型電極310をそれぞれNi、Ni/Auとしても同様の効果が得られた。

## 【 0 0 2 4 】

この素子は順方向電流20mAで電圧2.5V、発光ピーク波長は470nmの青色で発光出力は6mWであった。順方向電流5mA～20mAにおけるピーク波長シフトは1nm以下であり、同一ウェーハ内におけるピーク波長の分布は5nm以下であった。室温連続20mAの通電テストの寿命は20000時間以上であった。GaN基板作製中故意に酸素をドーピングしなかったGaN基板、つまりSIMS解析において、酸素が検出されなかったSiドープGaN基板上に作製した図3と同構造のLED素子では、順方向電流20mAで電圧3.4V、発光ピーク波長は470nmの青色で発光出力は3mWであった。またピーク波長シフトは5nm、ピーク波長の分布は10nm、寿命は10000時間であっ

た。したがって、GaN基板界面にOをドーピングすることにより、GaN基板界面及びGaN基板上に作製した窒化物半導体層の結晶欠陥を低減出来た結果として発光出力を改善できた。さらに、Oをドーピングすることにより、電気的特性が改善された結果として動作電圧を低減できた。

#### 【0025】

以上より、本発明の実施により出力で2倍、ピーク波長シフトは1/5、ピーク波長の分布は1/2に低減され、寿命は倍以上に改善された。また、動作電圧も3.4Vから2.5Vへ低減出来た。

#### (実施の形態2)

素子構造は、GaN系基板へのOドーピング方法およびその作製温度を変更した以外、実施例1の図3と同構造の素子を作製した。301は、Oドープn型GaN基板とし、HVPE法を用いて作製する。酸素は、成長開始初期から酸素の原材料ガスを反応炉内に流し、GaN基板内に一様にドーピングする。

#### 【0026】

以下、本実施の形態の発光素子の製造方法について記述する。

#### 【0027】

まずGaN基板301の作製方法を図4に基づいて説明する。GaN系基板の成長には、HVPE法を使用する。3族元素の輸送ガスとして反応炉内でGaメタルを850℃で加熱してHClガスと反応させたGaCl<sub>3</sub>を使用し、5族元素の輸送ガスとしてNH<sub>3</sub>を使用する。n型ドーパントの輸送ガスとしてSiH<sub>4</sub>もしくはTEOS（化学式：Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>）、p型ドーパントの輸送ガスとしてCp<sub>2</sub>Mgまたは、エチルCp<sub>2</sub>Mgを使用する。O元素のドーパントには、O<sub>2</sub>もしくはTEOSを使用する。GaN系基板を成長させる母体基板にはサファイア基板を使用した。

#### 【0028】

プロセス401でサファイア基板を1100℃まで加熱し、プロセス402で水素雰囲気中で熱クリーニングした後、プロセス403で基板温度を550℃に下げ、プロセス405で層厚50nmのGaNのバッファ層を成長させる。その後、プロセス406で基板温度を1050℃まで上げ、プロセス407でn型ド

ーパントとして $O_2$ ガスを供給し、厚さ $310\mu m$ の $O$ ドーブ $n$ 型 $GaN$ 層を成長速度 $60\mu m/h$ で成長させる。成長後、ウェハーは研削装置にてサファイア基板側をラッピングしサファイア基板と $GaN$ バッファ層を除去する。その後、細かいダイヤモンド研磨剤にてポリッシングを行い、厚さ $300\mu m$ の $O$ ドーブ $n$ 型 $GaN$ 基板を得る。

#### 【0029】

上述した手法で得た $GaN$ 基板のSIMSプロファイルを図6のサンプルAに示す。サンプルAのプロファイルA1が本実施例で得た $GaN$ 基板中に含まれていた酸素のプロファイルであり、 $1.2 \times 10^{21} cm^{-3}$ の $O$ 元素が $GaN$ 基板裏面から表面まで一様に含まれていた。また、プロファイルA2として $Cl$ が検出されている。これは、基板の成長温度を実施例1と比較して低くしたため $Cl$ が結晶中に取り込まれやすくなったものと考えられ、 $5 \times 10^{17} cm^{-3}$ の濃度の $Cl$ が検出された。この $Cl$ 元素は、実施例1と同様高温で基板を成長した場合や、 $O$ ドーピング量を増加させることにより検出されなくなり、発光出力は1.5倍程度向上することを確認している。他、 $n$ 型ドーパントとして $TEOS$ を用いた場合は、図6中サンプルBに示すプロファイルが得られた。プロファイルB1で示される $O$ 元素とプロファイルB2で示される $Si$ 元素が、それぞれ $3.5 \times 10^{19} cm^{-3}$ と $2.1 \times 10^{18} cm^{-3}$ の濃度で $GaN$ 基板裏面から表面まで一様に含まれていることがわかる。これは、 $TEOS$ に含まれる $O$ 元素と $Si$ 元素と一緒にドーピングされたものである。さらに、一例として図中サンプルCに示した変調ドーピングを行っても同様の効果が得られている。

#### 【0030】

次に、上述手法を用いて得た $O$ ドーブの $n$ 型 $GaN$ 基板301上に実施例1と同様にしてMOCVD法で図3に示した窒化物半導体層と電極構造を作製した後、ウェハーをチップに分割して樹脂モールドを行いLED素子とした。

#### 【0031】

この素子は順方向電流 $20mA$ で電圧 $2.0V$ 、発光ピーク波長は $470nm$ の青色で発光出力は $5mW$ であった。順方向電流 $5mA - 20mA$ におけるピーク波長シフトは $1nm$ 以下であり、同一ウエハ内におけるピーク波長の分布は5

n m以下であった。室温連続20 mAの通電テストの寿命は25000時間以上であった。Ga N基板作製中故意に酸素をドーピングしなかったGa N基板、つまりSIMS解析においても、酸素が検出されなかったSiドーブGa N基板上に作製した図3と同構造のLED素子では、順方向電流20 mAで電圧3.4 V、発光ピーク波長は470 nmの青色で発光出力は3 mWであった。またピーク波長シフトは5 nm、ピーク波長の分布は10 nm、寿命は10000時間であった。したがって、Ga N基板内つまりは基板界面近傍にOをドーピングすることにより、Ga N基板及びGa N基板上に作製した窒化物半導体層の結晶欠陥を低減出来た結果として発光出力を改善できた。さらに、Oをドーピングすることにより、電気的特性が改善された結果として動作電圧を低減できた。また、本実施例から分かるように、n型ドーパントにTEOSを用いた場合、Siも同時にドーピングされるが同様な効果が得られる。他、本実施例と実施例1においては、Ga N基板上に直にMOCVD法でSiドーブGa N層502を成長したが、バッファ層を成長してからSiドーブGa N層502を成長しても良く、同様な効果が得られる。

#### 【0032】

以上より、本発明の実施により出力で1.7倍、ピーク波長シフトは1/5、ピーク波長の分布は1/2に低減され、寿命は倍以上に改善された。また、動作電圧も3.4 Vから2.0 Vへ低減出来た。

#### (実施の形態3)

図7は、本発明の第3の実施形態よりなる発光素子の構造を示す断面図であり、同図を使用して本実施の形態の素子構造を説明する。701は、Siドーブn型Ga N基板であり、HVPE法を用いて作製する。酸素は、MOCVD法で素子のGa Nバッファ層成長時に酸素の原材料ガスを反応炉内に流し、基板界面近傍にドーピングする。702は酸素ドーブn型Ga Nバッファ層、703はSiドーブn型Ga N層、706が発光層であり、704のSiドーブInGa N層と705のノンドープGa N層からなるDQW（二重量子井戸）構造とした。707はAlGa Nの発光層蒸発防止層、708はMgドーブp型Ga N層とした。最後に、n型電極709とp型透光性電極710とp型電極711を蒸着法で

作製する。

#### 【 0 0 3 3 】

次に、本実施の形態の発光素子の製造方法について記述する。まず GaN 基板 701 の作製方法を図 4 に基づいて説明する。

#### 【 0 0 3 4 】

GaN 系基板の成長には、HVPE 法を使用する。3 族元素の輸送ガスとして反応炉内で Ga メタルを 850℃ で加熱して HCl ガスと反応させた  $\text{GaCl}_3$  を使用し、5 族元素の輸送ガスとして  $\text{NH}_3$  を使用する。n 型ドーパントの輸送ガスとして  $\text{SiH}_4$ 、p 型ドーパントの輸送ガスとして  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  または、エチル  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  を使用する。GaN 系基板を成長させる母体基板にはサファイア基板を使用した。

#### 【 0 0 3 5 】

プロセス 401 でサファイア基板を 1100℃ まで加熱し、プロセス 402 で水素雰囲気中で熱クリーニングした後、プロセス 403 で基板温度を 550℃ に下げ、プロセス 405 で層厚 50 nm の GaN のバッファ層を成長させる。その後、プロセス 406 で基板温度を 1050℃ まで上げ、プロセス 407 で成長速度  $60 \mu\text{m}/\text{h}$  で厚さ  $310 \mu\text{m}$  の Si ドープ n 型 GaN 層を成長させる。成長後、ウェハは研削装置にてサファイア基板側をラッピングしサファイア基板と GaN バッファ層を除去する。その後、細かいダイヤモンド研磨剤にてポリッシングを行い、厚さ  $300 \mu\text{m}$  の Si ドープ n 型 GaN 基板 701 を得る。

#### 【 0 0 3 6 】

次に、当該 GaN 基板を使用した発光素子の製造方法を説明する。

まず、上述手法を用いて得た Si ドープ n 型 GaN 基板 701 を実施例 1 と同様  $\text{NH}_3$  ガスを含んだ水素雰囲気中で熱クリーニングした後、 $\text{O}_2$  ガスを使用し O 元素をドープした層厚 35 nm の O ドープ n 型 GaN バッファ層 702 を成長させる。この様にしてドーピングした O 元素は以下の各窒化物半導体層作製時の熱履歴により O 元素が拡散され、基板界面近傍に O 元素がドープされる。次に層厚  $0.5 \mu\text{m}$  の Si ドープ n 型 GaN 層 703 を成長させる。次に層厚 2 nm の Si ドープ  $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$  発光層 704 及び層厚 20 nm のノンドープ GaN バ



リア層 705 で周期数 2 (発光層 2、バリア層 1) の多重量子井戸構造の発光層 706 を成長させた後、層厚 25 nm の Mg ドープ p 型  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  の発光層蒸発防止層 707 を順次成長させる。次に層厚 0.5  $\mu\text{m}$  の Mg ドープ p 型 GaN 層 708 を成長させる。作製したウェーハは、Si ドープ n 型 GaN 基板 701 の裏面に Ti / Al の n 型電極 709、Mg ドープ p 型 GaN 層 708 の表面に Pd の p 型透光性電極 710 及び Pd / Au の p 型電極 711 を蒸着する。その後ウェーハをチップに分割して樹脂モールドを行い、図 7 に示した LED 素子とする。なお、p 型透光性電極 710、p 型電極 711 をそれぞれ Ni、Ni / Au としても同様の効果が得られた。

## 【 0 0 3 7 】

上述した手法で得た素子の基板界面近傍の SIMS プロファイルを図 8 に示す。図中 3A が本実施例で得た GaN 基板界面近傍に含まれていた酸素のプロファイルである。本実施例で得た素子では、基板界面近傍素子側に  $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の O 元素が含まれていた。

## 【 0 0 3 8 】

この素子は順方向電流 20 mA で電圧 2.8 V、発光ピーク波長は 470 nm の青色で発光出力は 5.3 mW であった。順方向電流 5 mA - 20 mA におけるピーク波長シフトは 1 nm 以下であり、同一ウェーハ内におけるピーク波長の分布は 5 nm 以下であった。室温連続 20 mA の通電テストの寿命は 19000 時間以上であった。GaN バッファ層中に故意に酸素をドーピングしなかった場合、つまり SIMS 解析においても、酸素が検出されなかった GaN バッファ層上に作製した図 7 と同構造の LED 素子では、順方向電流 20 mA で電圧 3.7 V、発光ピーク波長は 470 nm の青色で発光出力は 2.7 mW であった。またピーク波長シフトは 5 nm、ピーク波長の分布は 10 nm、寿命は 12000 時間であった。したがって、GaN バッファ層中、つまり基板界面近傍に O をドーピングすることにより、GaN 基板及び GaN 基板上に作製した窒化物半導体層の結晶欠陥を低減出来た結果として発光出力を改善できた。さらに、O をドーピングすることにより、電気的特性が改善された結果として動作電圧を低減できた。

## 【 0 0 3 9 】

以上より、本発明の実施により出力で1.4倍、ピーク波長シフトは1/5、ピーク波長の分布は1/2に低減され、寿命は1.5倍以上に改善された。また、動作電圧も3.7Vから2.8Vへ低減出来た。

(実施の形態4)

図9は、本発明の第4の実施形態よりなる発光素子の構造を示す断面図であり、同図を使用して本実施の形態の素子構造を説明する。901は、Mgドープp型GaN基板であり、HVPE法を用いて作製する。酸素は、成長終了前に酸素の原材料ガスを反応炉内に流し、ドーピングする。その後は、MOCVD法にて素子構造を作製する。902はMgドープp型AlGaNクラッド層である。905が発光層であり、3周期からなる903のSiドープInGaN層と2周期からなる904のSiドープGaNバリア層からなるMQW(多重量子井戸)構造とした。906はSiドープn型AlGaNの発光層蒸発防止層、907はSiドープn型GaN層とした。最後に、n型電極908とp型透光性電極909とp型電極910を蒸着法で作製する。

【0040】

次に、本実施の形態の発光素子の製造方法について記述する。まずGaN基板901の作製方法を図3に基づいて説明する。

【0041】

GaN系基板の成長にはHVPE法を使用する。3族元素の輸送ガスとして反応炉内でGaメタルを850℃で加熱してHClガスと反応させたGaCl<sub>3</sub>を使用し、5族元素の輸送ガスとしてNH<sub>3</sub>を使用する。n型ドーパントの輸送ガスとしてSiH<sub>4</sub>もしくはTEOS、p型ドーパントの輸送ガスとしてCp<sub>2</sub>Mgまたは、エチルCp<sub>2</sub>Mgを使用する。O元素のドーパントには、O<sub>2</sub>もしくはTEOSを使用する。GaN系基板を成長させる母体基板にはサファイア基板を使用した。

【0042】

プロセス401でサファイア基板を1100℃まで加熱し、プロセス402で水素雰囲気中で熱クリーニングした後、プロセス403で基板温度を550℃に下げ、プロセス405で層厚50nmのGaNのパッファ層を成長させる。その

後、プロセス406で成長雰囲気を窒素に切り換えて基板温度を1050℃まで上げ、プロセス407で厚さ310 $\mu\text{m}$ のMgドープp型Ga<sub>0.99</sub>N層を窒素雰囲気中で成長速度60 $\mu\text{m/h}$ で成長させる。この時、ドーパントとしてO<sub>2</sub>ガスを使用し、成長途中からOをドーピングした。OはGa<sub>0.99</sub>N内でn型キャリアになるため、Oドーピング量は抑える。SIMSプロファイルを図10に示す。図中4Aが本実施例で得たGa<sub>0.99</sub>N基板中に含まれていた酸素のプロファイルであり、Ga<sub>0.99</sub>N基板表面近傍に、 $7.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ の酸素が含まれていた。成長後、ウェハは研削装置にてサファイア基板側をラッピングしサファイア基板とGa<sub>0.99</sub>Nバッファ層を除去する。その後、細かいダイヤモンド研磨剤にてポリッシングを行い、厚さ300 $\mu\text{m}$ のMgドープp型Ga<sub>0.99</sub>N基板を得る。

## 【0043】

次に、当該Ga<sub>0.99</sub>N基板を使用した発光素子の製造方法を図11に基づいて説明する。

## 【0044】

発光素子の成長にはMOCVD法を使用する。3族元素の輸送ガスとしてTMG（トリメチルガリウム）、TEG（トリエチルガリウム）、TMI（トリメチルインジウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）を使用し、5族元素の輸送ガスとしてNH<sub>3</sub>を使用する。n型ドーパントの輸送ガスとしてSiH<sub>4</sub>をp型ドーパントの輸送ガスとしてCp<sub>2</sub>Mgまたは、エチルCp<sub>2</sub>Mgを使用する。

## 【0045】

まず、プロセス1101で基板温度を1100℃まで昇温する。プロセス1102で上述手法を用いて得たMgドープのp型Ga<sub>0.99</sub>N基板901を窒素雰囲気中1100℃で熱クリーニングした後、プロセス1103で基板温度を1050℃に下げ、プロセス1104で層厚25nmのMgドープp型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層902を成長させる。次にプロセス1105にて基板温度を800℃まで下げて、プロセス1106で温度を安定させる。次に、プロセス1107で層厚2nmのSiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層903及び層厚20nmのSiドープGa<sub>0.99</sub>Nバリア層904で周期数3（発光層3、バリア層2）の多重量子井戸構造の発光層905を成長させ、その後、プロセス1108で層厚25nmの

Siドープn型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ のInGa $\text{N}$ 蒸発防止層906を順次成長させる。次にプロセス1109で基板温度を1050℃まで上げ、プロセス1110で層厚4  $\mu\text{m}$ のSiドープn型Ga $\text{N}$ 層907を成長させる。

## 【0046】

成長ウエハーは、Mgドープp型Ga $\text{N}$ 基板901の裏面にPdのp型透光性電極909及びPd/Auのp型電極910、Siドープn型Ga $\text{N}$ 層907の表面にTi/Alのn型電極908を蒸着する。最後に、ウエハーをチップに分割して樹脂モールドを行い、図9に示したLED素子とする。

## 【0047】

この素子は順方向電流20mAで電圧3.0V、発光ピーク波長は470nmの青色で発光出力は5.8mWであった。順方向電流5mA-20mAにおけるピーク波長シフトは1nm以下であり、同一ウエハー内におけるピーク波長の分布は5nm以下であった。室温連続20mAの通電テストの寿命は20000時間以上であった。SIMS解析において、酸素が検出されなかったp型Ga $\text{N}$ 基板上に作製したLED素子では、順方向電流20mAで電圧3.8V、発光ピーク波長は470nmの青色で発光出力は2.5mWであった。またピーク波長シフトは5nm、ピーク波長の分布は10nm、寿命は11000時間であった。したがって、Ga $\text{N}$ 基板表面にOをドーピングすることにより、p型Ga $\text{N}$ 基板表面及びGa $\text{N}$ 基板上に作製した窒化物半導体層の結晶欠陥を低減出来た結果として発光出力を改善できた。

## 【0048】

以上より、本発明の実施により出力で2.3倍、ピーク波長シフトは1/5、ピーク波長の分布は1/2に低減され、寿命は1.8倍以上に改善された。また、動作電圧も3.8Vから3.0Vへ低減出来た。

## (実施の形態5)

素子構造は、サファイア基板上にGa $\text{N}$ 結晶成長後、サファイア母体基板とGa $\text{N}$ バッファ層をラッピング除去しない以外、実施例1-4と同構造の素子を作製した。ここでは、例として図12の素子作製方法について説明する。これは、サファイア基板を残したことにより基板裏面からn電極を取れないため、表面に

n 電極を作製した以外は図 3 の素子と同構造である。1 2 1 はサファイア母体基板、1 2 2 は Si ドープ Ga N 層基板、1 2 3 は Si ドープ n 型 Ga N 層、1 2 6 が発光層であり、1 2 4 の Si ドープ In Ga N 層と 1 2 5 のノンドープ Ga N 層からなる D Q W (二重量子井戸) 構造とした。1 2 7 は Al Ga N の発光層蒸発防止層、1 2 8 は Mg ドープ p 型 Ga N 層、1 2 9 は n 型電極、1 3 0 は p 型透光性電極、1 3 1 は p 型電極である。なお、図示していないが、サファイア母体基板 1 2 1 と Si ドープ Ga N 基板 1 2 2 の間には、バッファ層が形成されている。

#### 【 0 0 4 9 】

酸素は Ga N 基板作製後、大気中に一定時間放置し界面に酸素を吸着させることによりドーピングする。その後は、MOCVD 法にて素子構造を作製する。

#### 【 0 0 5 0 】

Ga N 系基板の成長には、HVPE 法を使用する。Ga N 基板の作製方法について、図 4 に基づいて説明する。まず、プロセス 4 0 1 でサファイア母体基板を 1 1 7 5 °C まで加熱し、プロセス 4 0 2 で水素雰囲気中で熱クリーニングした後、プロセス 4 0 3 で基板温度を 5 5 0 °C に下げ、プロセス 4 0 5 で層厚 5 0 n m の Ga N バッファ層を成長させる。その後、プロセス 4 0 6 で基板温度を 1 1 2 5 °C まで上げ、プロセス 4 0 7 で厚さ 3 1 0 μ m の Si ドープ Ga N 層を成長速度 6 0 μ m / h で成長させ、厚さ 3 0 0 μ m の Si ドープ Ga N 基板 1 2 2 を得る。

#### 【 0 0 5 1 】

次に実施例 1 と同様にして LED 素子構造を作製した。作製したウェハーは、図 1 2 に示す断面図に示されているようにフォトリソグラフィとドライエッチングの手法を利用して Si ドープ Ga N 基板 1 2 2 表面の一部が露出するまでエッチングした。このエッチングにより露出した Si ドープ Ga N 基板 1 2 2 の表面に Ti / Al の n 型電極 1 2 9、Mg ドープ p 型 Ga N 層 1 2 8 の表面に Pd の p 型透光性電極 1 3 0 及び Pd / Au の p 型電極 1 3 1 を蒸着する。その後、ウェハーをチップに分割して樹脂モールドを行い、図 1 2 に示した LED 素子とする。なお、p 型透光性電極 1 3 0、p 型電極 1 3 1 をそれぞれ Ni、Ni / Au

としても同様の効果が得られた。

#### 【0052】

この素子は順方向電流 20 mA で電圧 2.7 V、発光ピーク波長は 470 nm の青色で、発光出力は 5.5 mW であった。順方向電流 5 mA - 20 mA におけるピーク波長シフトは 1 nm 以下であり、同一ウェハ内におけるピーク波長の分布は 5 nm 以下であった。室温連続 20 mA の通電テストの寿命は 20000 時間以上であった。Ga N 基板作製中故意に酸素をドーピングしなかった Ga N 基板、つまり SIMS 解析において酸素が検出されなかった Si ドープ Ga N 基板上に作製した図 8 と同構造の LED 素子では、順方向電流 20 mA で電圧 3.6 V、発光ピーク波長は 470 nm の青色で、発光出力は 2.9 mW であった。またピーク波長シフトは 5 nm、ピーク波長の分布は 10 nm、寿命は 13000 時間であった。したがって、Ga N 基板内に O をドーピングすることにより、Ga N 基板及び Ga N 基板上に作製した窒化物半導体層の結晶欠陥を低減できた結果として発光出力を改善できた。さらに、O をドーピングすることにより、電気的特性が改善された結果として動作電圧を低減できた。なお、図 12 の 122 をノンドープ Ga N 基板、フォトリソグラフィとドライエッチングによりエッチングを行い、露出させる部分を Si ドープ Ga N 層 123 とし、その上 Si ドープ Ga N 層上に n 型電極を形成した素子構造において、同様な結果が得られることを確認している。

#### 【0053】

以上より、サファイア基板を残したままでも本発明の実施により、出力で 1.9 倍、ピーク波長シフトは 1/5、ピーク波長の分布は 1/2 に低減され、寿命は倍以上に改善された。また、動作電圧も 3.6 V から 2.7 V へ低減できた。

#### 【0054】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、Ga N 基板とその上の窒化物半導体層の界面近傍に O を含有させることによって、窒化物半導体層の結晶欠陥を低減することができ、その結果、発光出力、面内分布の改善並びに動作電圧を下げる事が可能となった。

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】

G a N 基板界面近傍に酸素をドーピングした素子の S I M S プロファイルである。

【図 2】

G a N 基板内および界面への酸素ドーピング量に対する発光出力の変化である。

【図 3】

本発明に係わる窒化物半導体発光素子の構造概略断面図である。

【図 4】

本発明に係わる G a N 基板の製造工程における基板温度プロセス図である。

【図 5】

本発明に係わる G a N 基板における界面近傍もしくは G a N 基板中内の酸素の S I M S プロファイルである。

【図 6】

本発明に係わる G a N 基板における界面近傍もしくは G a N 基板中内の酸素の S I M S プロファイルである。

【図 7】

本発明に係わる窒化物半導体発光素子の構造概略断面図である。

【図 8】

本発明に係わる G a N 基板における界面近傍もしくは G a N 基板中内の酸素の S I M S プロファイルである。

【図 9】

本発明に係わる窒化物半導体発光素子の構造概略断面図である。

【図 1 0】

本発明に係わる G a N 基板における界面近傍もしくは G a N 基板中内の酸素の S I M S プロファイルである。

【図 1 1】

窒化物半導体発光素子の製造工程における基板温度プロセス図である。

【図 1 2】

本発明に係わる窒化物半導体発光素子の構造概略断面図である。

【符号の説明】

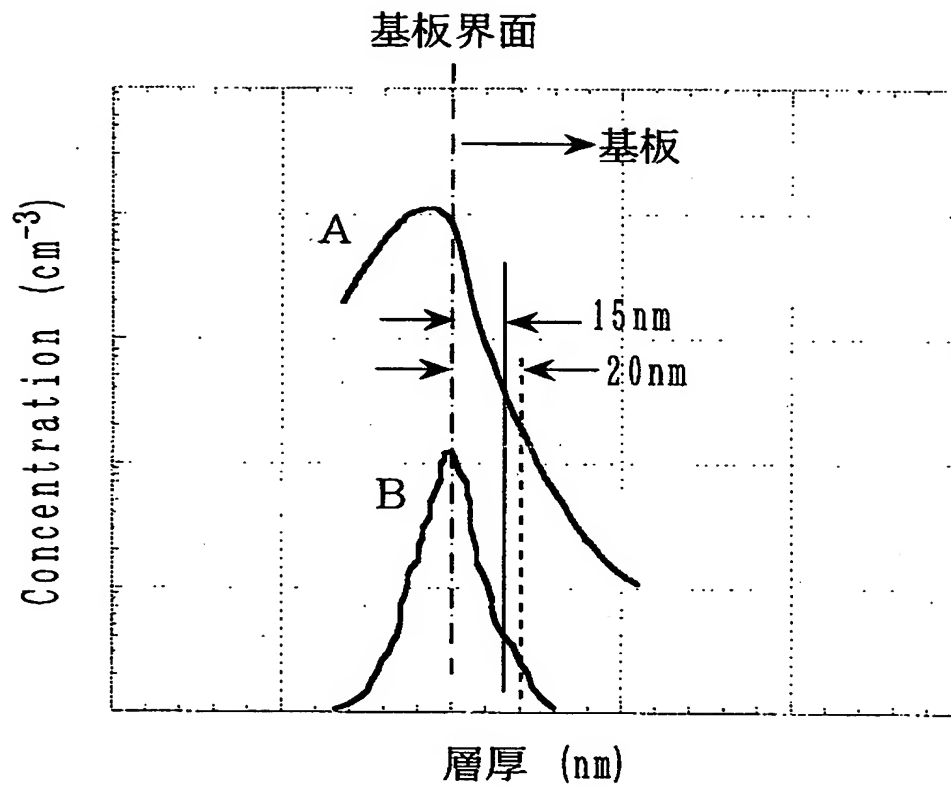
- 301…Siドープn型GaN基板
- 302…Siドープn型GaN層
- 303…SiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層
- 304…ノンドープGaNバリア層
- 305…発光層
- 306…発光層蒸発防止層
- 307…Mgドープp型GaN層
- 308…n型電極
- 309…p型透光性電極
- 310…p型電極
- 701…Siドープn型GaN基板
- 702…Oドープn型GaNバッファ層
- 703…Siドープn型GaN層
- 704…SiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層
- 705…ノンドープGaNバリア層
- 706…発光層
- 707…発光層蒸発防止層
- 708…Mgドープp型GaN層
- 709…n型電極
- 710…p型透光性電極
- 711…p型電極
- 901…Mgドープp型GaN基板
- 902…Mgドープp型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>Nクラッド層
- 903…SiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層
- 904…SiドープGaNバリア層
- 905…発光層
- 906…発光層蒸発防止層



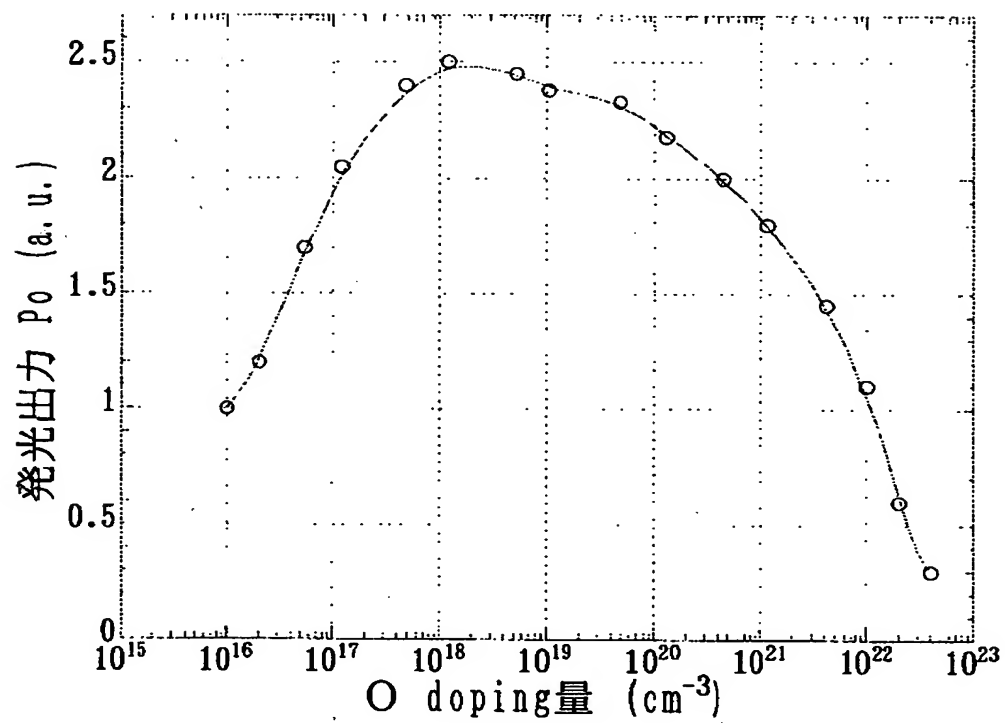
- 907... Siドープn型Ga<sub>0.5</sub>N層
- 908... n型電極
- 909... p型透光性電極
- 910... p型電極
- 121... サファイア母体基板
- 122... Siドープn型Ga<sub>0.5</sub>N基板
- 123... Siドープn型Ga<sub>0.5</sub>N層
- 124... SiドープIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>N発光層
- 125... ノンドープGa<sub>0.5</sub>Nバリア層
- 126... 発光層
- 127... 蒸発防止層
- 128... Mgドープp型Ga<sub>0.5</sub>N層
- 129... n型電極
- 130... p型透光性電極
- 131... p型電極

【書類名】 図面

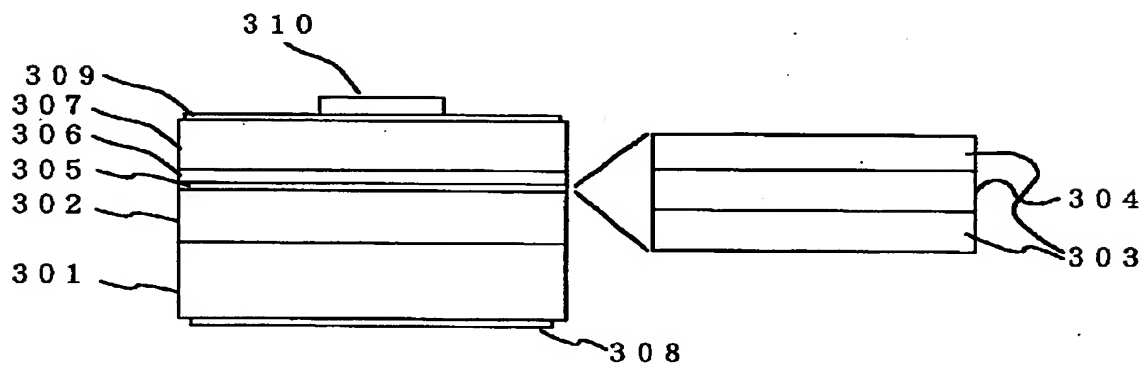
【図1】



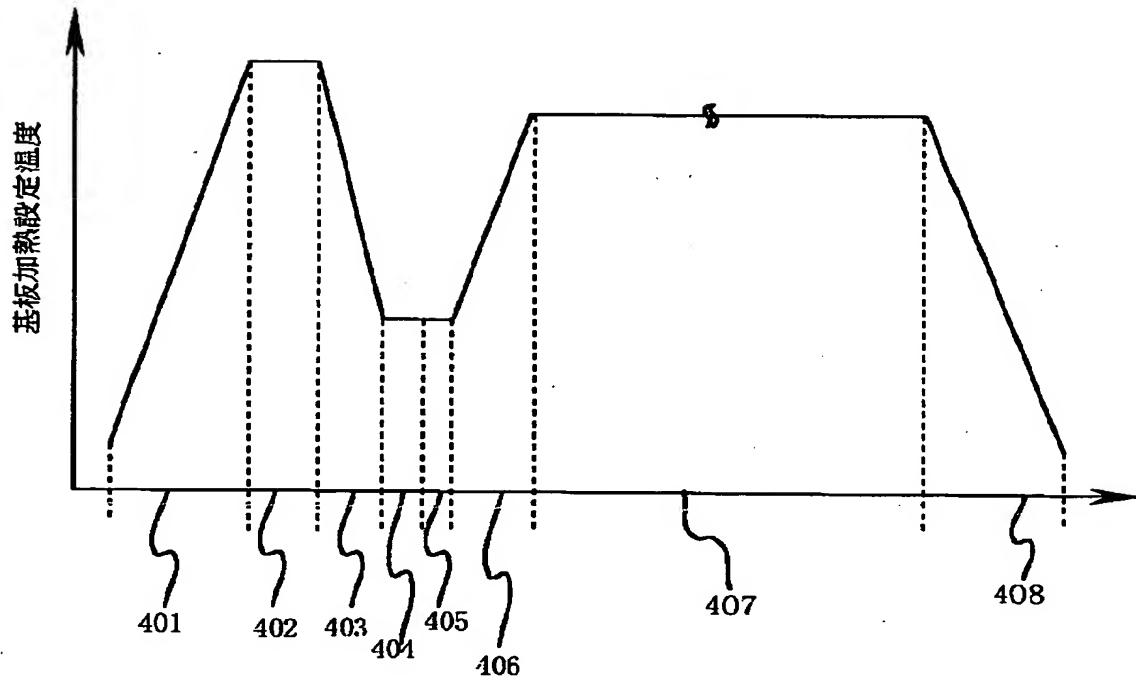
【図2】



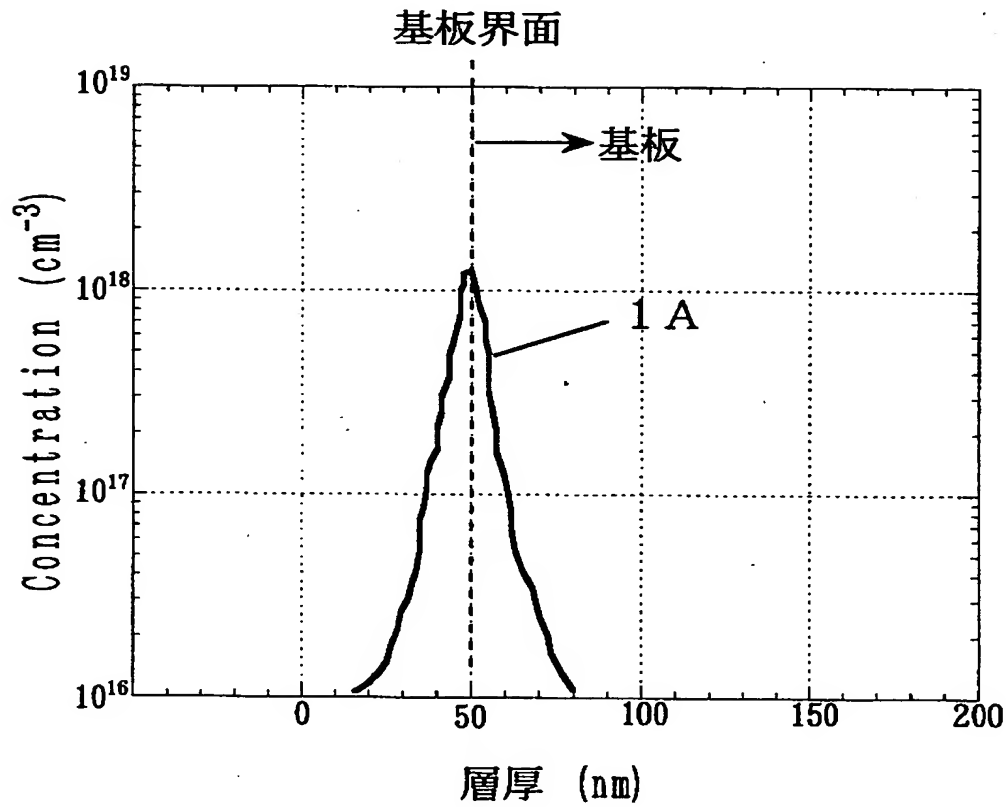
【図3】



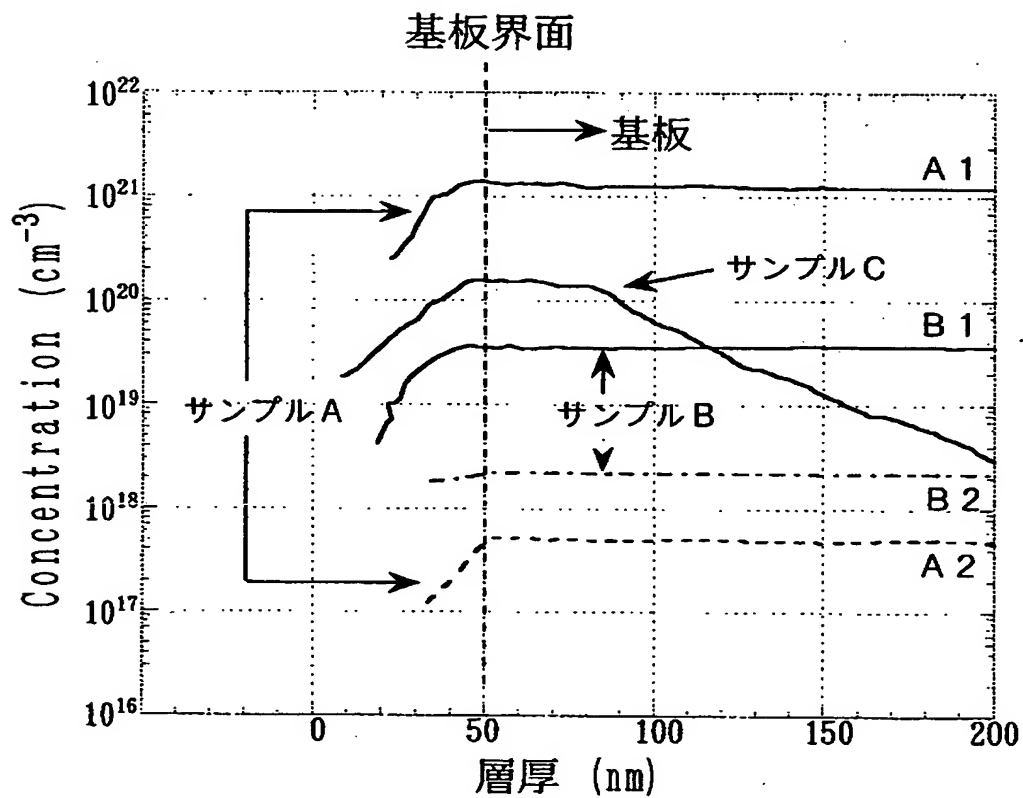
【图 4】



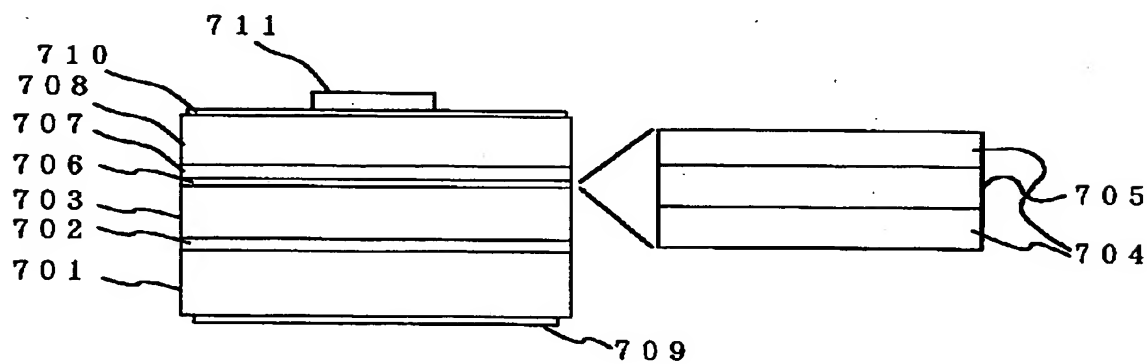
【图 5】



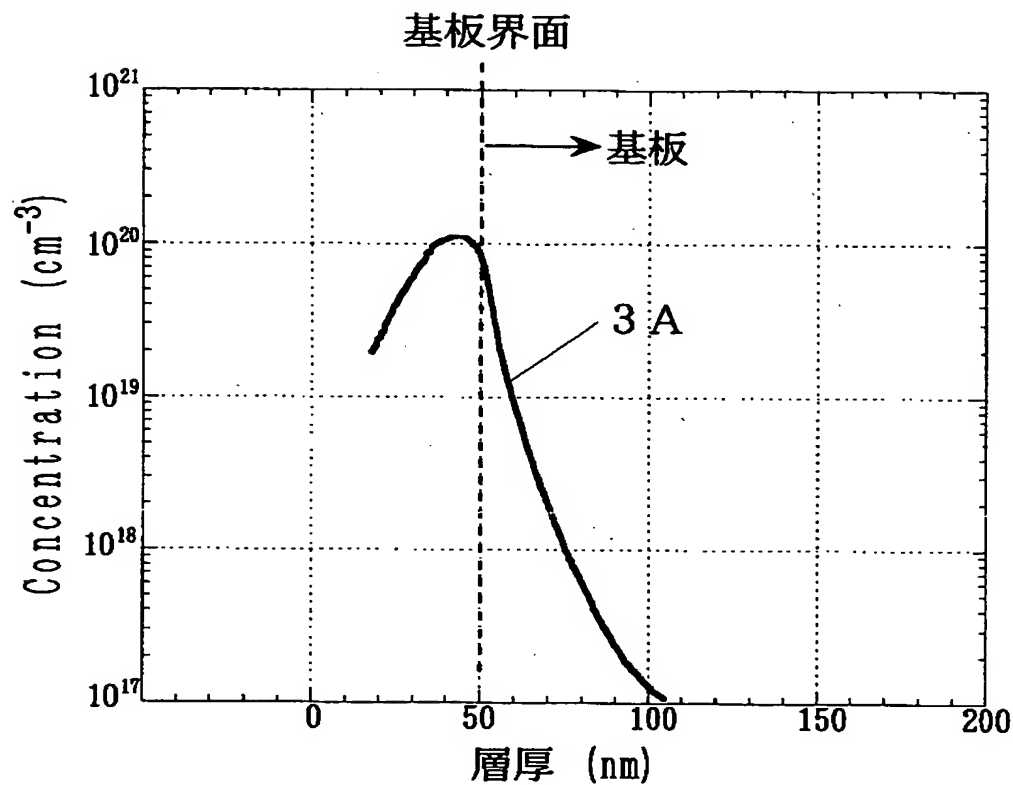
【図6】



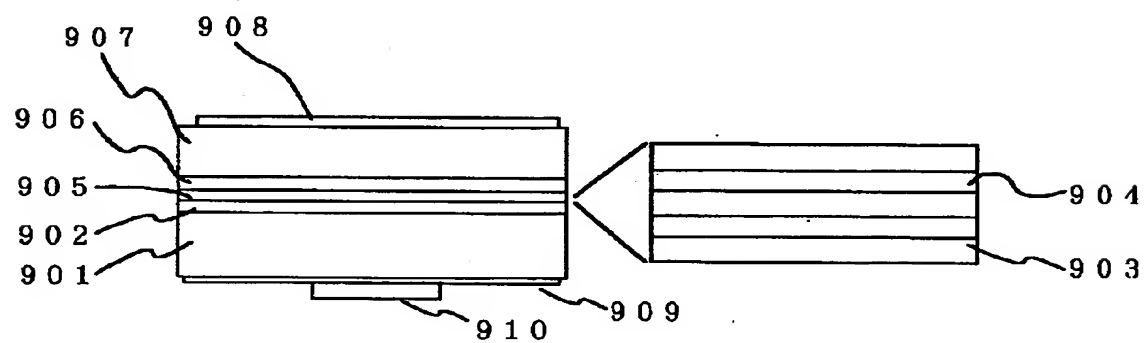
【図7】



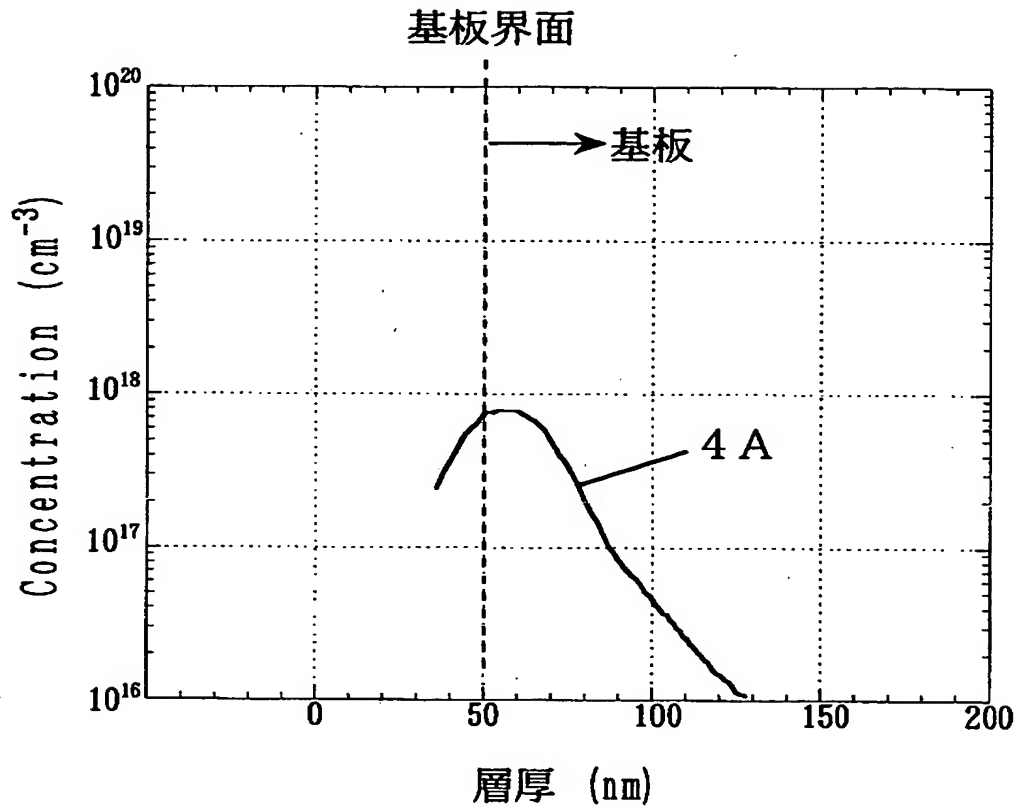
【图 8】



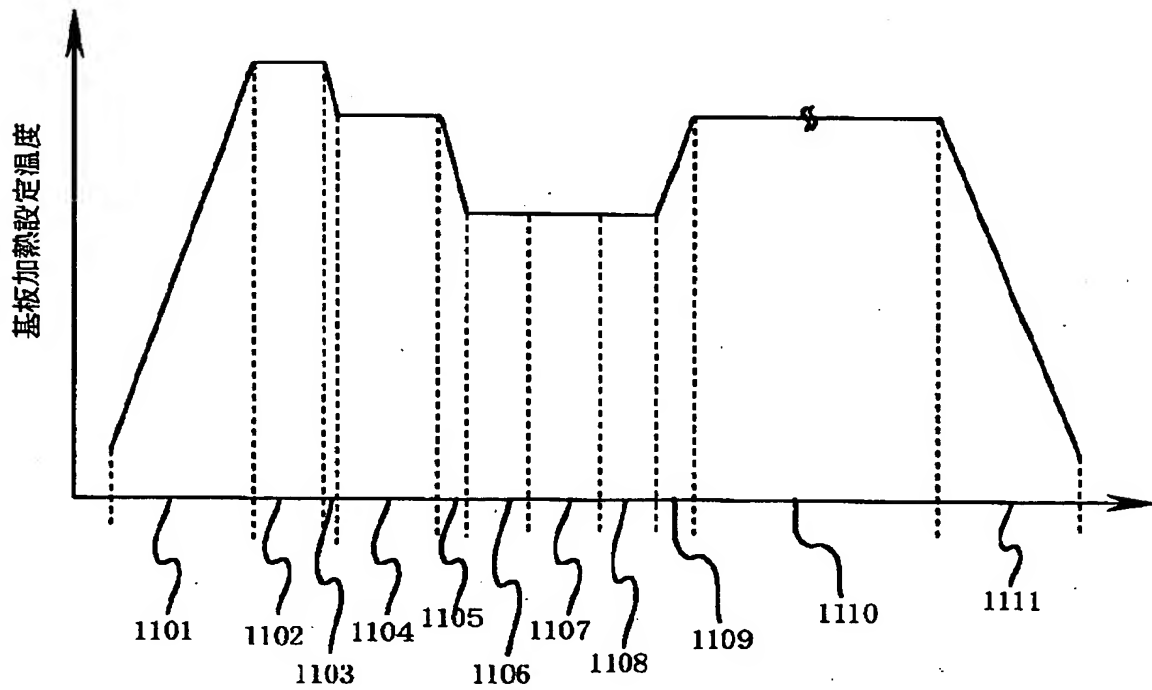
【图 9】



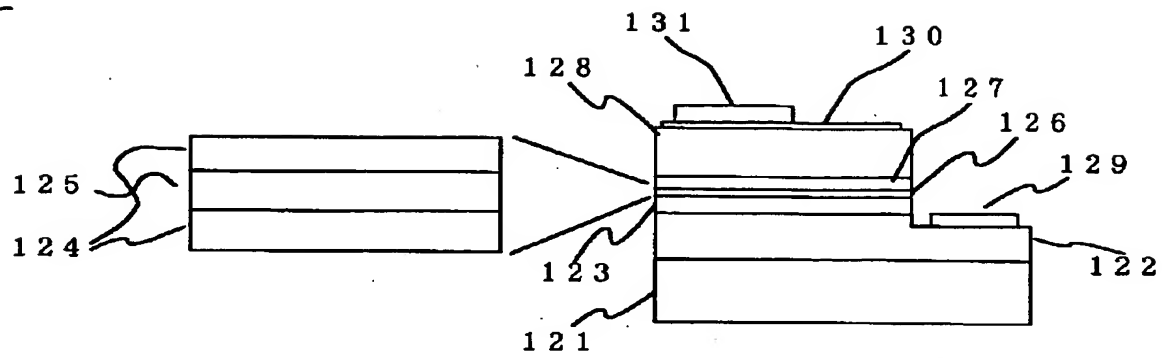
【図 10】



【図 11】



【図12】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 GaN基板上に積層構造を形成する際、GaN基板界面では、Nの高い蒸気圧のため、N抜けやGa抜けが生じ欠陥密度が極めて多くなる。このため、同基板上に上記製造方法で作製した窒化物系半導体発光素子は、未だ結晶欠陥を多く含んでおり、これらの欠陥が非発光再結合中心として働いたり、欠陥部分が電流のパスとして働き漏れ電流の原因となるため、駆動電圧が高く、歩留りが悪いという問題点があった。

【解決手段】 GaN系基板を用いた窒化物系半導体発光素子において、GaN基板形成後、基板を大気中に放置することによって、基板にOを吸着させ、その後、発光素子構造を形成する。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
氏 名	シャープ株式会社